

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 5 6 8
Application Number:

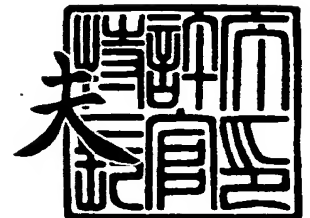
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 4 5 6 8]

出 願 人
Applicant(s): ソニー株式会社
 寒川 誠二

2 0 0 4 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290843802

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
 内

 【氏名】 福田 誠一

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番 1 号

 【氏名】 寒川 誠二

【特許出願人】

 【識別番号】 000002185

 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【特許出願人】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番 1 号

 【氏名又は名称】 寒川 誠二

【代理人】

 【識別番号】 100086298

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 船橋 國則

 【電話番号】 046-228-9850

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007364

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9904452

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高周波電界により励起された窒素プラズマを被処理基板表面に照射して窒素を導入するプラズマ表面処理装置であって、
前記高周波電界をパルス変調するパルス変調器を備えた
ことを特徴とするプラズマ表面処理装置。

【請求項 2】 前記パルス変調器は、前記高周波電界のパルス変調時に高周波電界印加時間を制御することが可能なものからなる
ことを特徴とする請求項 1 記載のプラズマ表面処理装置。

【請求項 3】 前記パルス変調器は、前記高周波電界のパルス変調時に高周波電界停止時間を制御することが可能なものからなる
ことを特徴とする請求項 1 記載のプラズマ表面処理装置。

【請求項 4】 前記高周波電界により励起された窒素プラズマと前記被処理基板との間に、真空紫外光を緩和するアパーチャーを有する電極を備えた
ことを特徴とする請求項 1 記載のプラズマ表面処理装置。

【請求項 5】 高周波電界により励起された窒素プラズマを被処理基板表面に照射して窒素を導入するプラズマ表面処理方法であって、
前記高周波電界はパルス変調された高周波電界を用いる
ことを特徴とするプラズマ表面処理方法。

【請求項 6】 前記高周波電界のパルス変調時に高周波電界印加時間を制御する
ことを特徴とする請求項 5 記載のプラズマ表面処理方法。

【請求項 7】 前記高周波電界のパルス変調時に高周波電界停止時間を制御する
ことを特徴とする請求項 5 記載のプラズマ表面処理方法。

【請求項 8】 前記高周波電界により励起された窒素プラズマから加速された窒素原子および分子イオンを、アパーチャーを有する電極を介して前記被処理基板表面に注入する

ことを特徴とする請求項 5 記載のプラズマ表面処理方法。

【請求項 9】 前記高周波電界のパルス変調時の放電維持時間が $5\ \mu$ 秒以上 $50\ \mu$ 秒以下である

ことを特徴とする請求項 5 記載のプラズマ表面処理方法。

【請求項 10】 前記高周波電界のパルス変調時のデューティ比が 5 % 以上 50 % 以下である

ことを特徴とする請求項 5 記載のプラズマ表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法に関し、詳しくは半導体装置に用いるもので、シリコン酸化膜、金属酸化膜等が表面に形成された被処理基板表面に窒素を導入するプラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

MOS 型シリコン半導体装置では、トランジスタ構造の微細化に伴い、しきい値電圧がばらつくこと、短チャネル効果を抑制することが課題となっている。この課題に対し、Nチャネル MOS トランジスタには N 型の不純物を含むゲート電極を用い、Pチャネル MOS トランジスタには P 型の不純物を含むゲート電極を用いた、いわゆるデュアルゲート構造を有する表面チャネル型の CMOS（相補型 MOS）トランジスタの開発が進んでいる。

【0003】

従来から、デュアルゲート構造の CMOS トランジスタにおける PMOS 側のゲート電極は、ゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜上に、CVD 法により多結晶シリコンを堆積させ、この多結晶シリコン中にイオン注入技術によりボロンを導入し、熱処理により活性化させることで形成されている。

【0004】

ところで、上記 PMOS 側のゲート電極中のボロンは熱に対して不安定である

。そのため、ゲート電極を形成した後に行われる各種熱工程、例えば窒化シリコン膜を成膜するCVDプロセスやソース、ドレインの活性化アニールプロセス等で加えられる熱により、ゲート電極中のボロンがゲート酸化膜を通過してシリコン基板にまで拡散する現象が起こる。これを一般に「ボロンの突抜け」と称する。ボロンの突抜けにより、ゲート電極側では、空乏化が生じてトランジスタの駆動電流が減少する問題が生ずる。また基板、すなわちチャネル領域まで拡散したボロンにより、しきい値のばらつき、サブスレッショルド特性の悪化等が生ずる。そのため、一般には0.18 μm ルールの世代から、ゲート酸化膜であるシリコン酸化膜を窒化処理し、窒化酸化膜とすることでボロンの突抜けを抑制する技術が導入されている。

【0005】

従来から、窒化処理は、高温の酸化窒素(NO)、酸化二窒素(N_2O)、アンモニア(NH_3)等のガス雰囲気中で熱処理することで行うのが一般的であった。そして、デザインルールの微細化にともない、高周波電界によって励起された窒素(N_2)ガスを主とするプラズマにより極薄シリコン酸化膜に浅く窒素を導入する技術も提案されている(例えば、特許文献1参照。)。このプラズマ窒化処理は、窒素を含むプラズマを発生させ、酸化シリコン膜に対して5分間のプラズマ窒化を行うもので、このプラズマ処理条件としては、処理雰囲気内に窒素を200 cm^3/min なる流量で供給し、処理雰囲気の圧力を10 Pa、基板温度を600℃に設定し、RFパワーを500 Wに設定するものである。

【0006】

通常、熱処理またはプラズマにより薄い酸化シリコン膜中に導入された窒素は、形成されたシリコン窒化酸化膜中において、シリコン基板との界面にその濃度のピークを持ち、シリコン窒化酸化膜中とシリコン基板に存在していることが、2次イオン質量分析(SIMS: Secondary-ion mass spectrometry)等による濃度の測定で明らかになっている。

【0007】

【特許文献1】

特願 2002-1051号明細書(第4頁、図1)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、シリコン基板すなわちチャネル形成領域に導入された窒素原子は固定電荷として作用し、キャリアの散乱因子として移動度を劣化させる。また特に微細化されたPMOSトランジスタにおいて近年大きな問題となっているNBTI (Negative Bias Temperature Instability) の発生に、ゲート絶縁膜のシリコン基板界面側に存在する窒素が大きく関わっていることが指摘されている。この問題を解決するためには、チャネル領域および膜中のシリコン基板界面に存在する窒素の濃度をできる限り低くすることが必要である。即ち極薄シリコン酸化膜中に窒素を所望の濃度、所望の深さで注入し制御性良くシリコン窒化酸化膜を形成する技術が望まれている。

【0009】

ところで、Si-O結合をSi-N結合に変えるよりも、Si-SiやSi-H結合をSi-N結合に変える方が反応のエネルギー的に容易である。高温の酸化窒素(NO)、酸化二窒素(N₂O)、アンモニア(NH₃)等のガス雰囲気中で熱処理するとチャネルや基板界面に窒素が集中するのは、基板中は当然のことながら、シリコン酸化膜の基板界面に存在する、いわゆる構造遷移領域にSi-SiやSi-H結合が多く存在するために、熱処理反応を利用すると拡散反応により、窒素がこれらの領域に達し、Si-N結合を生じさせるためである。

【0010】

一方、近年検討が盛んな高周波電界を用いたプラズマによる窒化では、熱処理反応を利用した窒化では避けることが不可能な拡散反応が大幅に抑制されるため、チャネルや基板界面の窒素濃度を低減する手段として一定の効果を示している。しかしながら、プラズマは拡散現象やイオン注入技術とは異なり、外部入力での制御方法が完全に解明されておらず、出力結果を制御する事が非常に困難である。したがって、プラズマを用いた絶縁膜の窒化では、所望の窒素濃度、所望の絶縁膜中での濃度勾配を得る為に、当該業務に従事する作業者の経験則と多くの試行錯誤が必要である。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するためになされたプラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法である。

【0012】

本発明のプラズマ表面処理装置は、高周波電界により励起された窒素プラズマを被処理基板表面に照射して窒素を導入するプラズマ表面処理装置であって、前記高周波電界をパルス変調するパルス変調器を備えたものである。

【0013】

上記プラズマ表面処理装置では、高周波電界をパルス変調するパルス変調器を備えたことから、パルス変調器により高周波電界をパルス変調して印加している間はプラズマ中での窒素ガスの解離、励起が促進される。このため、パルス変調における高周波電界印加時間と高周波電界停止時間を高精度に制御することにより窒素ガスの解離、励起状態を制御することができ、その結果、絶縁膜中に注入される窒素原子の濃度分布が制御されることになる。

【0014】

上記パルス変調器は、高周波電界のパルス変調時に高周波電界印加時間を制御することが可能なものからなる。したがって、プラズマ生成用高周波電界をパルス変調させて、この高周波電界の印加時間を制御することにより、絶縁膜に窒素を注入する際の窒素分子、原子状窒素ラジカル、イオンの比率を制御するとともに粒子に与えられる絶縁膜極表面での反応エネルギーを高精度に制御することが可能になる。すなわち高周波電界をパルス変調により印加している間、窒素分子はプラズマ中で原子状に解離されるとともに粒子は絶縁膜極表面に注入され、反応するエネルギーが与えられる。高周波電界のパルス変調による印加時間を高精度に制御することにより、窒素分子と窒素原子の比率を制御することができる。よって、高周波電界のパルス変調による印加時間により絶縁膜極表面での絶縁膜との窒化反応を高精度に制御することができるようになる。

【0015】

また、上記パルス変調器は、高周波電界のパルス変調時に高周波電界停止時間を制御することが可能なものからなる。したがって、プラズマ生成用高周波電界

をパルス変調させて、高周波電界の印加停止時間を制御することにより高周波電界により発生するプラズマのポテンシャルを連続放電に対して低エネルギーに制御可能とする。プラズマポテンシャルは窒素分子、窒素原子の絶縁膜中への注入エネルギーとして作用するので、高周波電界の印加停止時間を制御することにより絶縁膜極表面での窒化反応の深さを高精度に制御することが可能となる。

【0016】

高周波電界により励起された窒素プラズマと被処理基板との間に、真空紫外光を緩和するアパーチャーを有する電極を備えてもよい。この構成では、高周波電界で生成されたプラズマと被処理基板との間に多数のアパーチャーを有する電極を設けて、プラズマ中で生成された窒素分子および窒素原子がこの電極のアパーチャーを通過して被処理基板に到達することになる。被処理基板とプラズマとの間に設けられた電極は、絶縁膜に照射される真空紫外光を緩和し、真空紫外光による絶縁膜へのダメージを緩和するので、絶縁膜極表面での窒化反応は粒子の反応エネルギーによりその絶縁膜中での粒子の注入特性を決定することができる。また、電極のアパーチャーを荷電粒子が通過する際、イオン等荷電粒子はアパーチャーとの相互作用により中性化されるので、イオンが基体表面のシース中で加速されることが無く、過大な運動エネルギーを持つ粒子が絶縁膜に注入されるのを防ぐことができる。

【0017】

本発明のプラズマ表面処理方法は、高周波電界により励起された窒素プラズマを被処理基板表面に照射して窒素を導入するプラズマ表面処理方法であって、前記高周波電界はパルス変調された高周波電界を用いることを特徴とする。

【0018】

上記プラズマ表面処理方法では、高周波電界はパルス変調された高周波電界を用いることから、高周波電界をパルス変調により印加している間はプラズマ中での窒素ガスの解離、励起が促進される。このため、パルス変調における高周波電界印加時間と高周波電界停止時間を高精度に制御することにより窒素ガスの解離、励起状態を制御することができ、これによって、絶縁膜中に注入される窒素原子の濃度分布が制御されることになる。

【0019】

上記高周波電界のパルス変調時には高周波電界印加時間を制御する。このように、プラズマ生成用の高周波電界をパルス変調させて、高周波電界の印加時間を制御することにより、絶縁膜に窒素を注入する際の窒素分子、原子状窒素ラジカル、イオンの比率を制御するとともに粒子に与えられる絶縁膜極表面での反応エネルギーを高精度に制御することが可能となる。すなわち高周波電界をパルス変調により印加している間、窒素分子はプラズマ中で原子状に解離されるとともに粒子は絶縁膜極表面に注入され、反応するエネルギーが与えられる。高周波電界のパルス変調による印加時間を高精度に制御することにより窒素分子と窒素原子との比率を制御することができる。したがって、高周波電界のパルス変調による印加時間により絶縁膜極表面での絶縁膜との窒化反応を高精度に制御することができる。

【0020】

また高周波電界のパルス変調時には高周波電界停止時間を制御する。このようにプラズマ生成用の高周波電界をパルス変調させて、高周波電界の印加停止時間を制御することにより、高周波電界により発生するプラズマのポテンシャルを連続放電に対して低エネルギーに制御することが可能となる。すなわち、プラズマポテンシャルは、窒素分子、窒素原子の絶縁膜中への注入エネルギーとして作用するので、高周波電界の印加停止時間を制御することにより絶縁膜極表面での窒化反応の深さを高精度に制御することが可能となる。

【0021】

さらに、高周波電界により励起された窒素プラズマから加速された窒素原子および分子イオンを、アパーチャーを有する電極を介して被処理基板表面に注入してもよい。このように、高周波電界で生成されたプラズマと被処理基板との間に多数のアパーチャーを有する電極を戴置してプラズマ中で生成された窒素分子および窒素原子が該電極のアパーチャーを通過して処理基体に到達するプラズマ表面処理装置と該装置によるプラズマ表面処理方法である。処理基体とプラズマの間に戴置された電極は絶縁膜に照射される真空紫外光を緩和し、絶縁膜への該真空紫外光からのダメージを緩和するので、絶縁膜極表面での窒化反応は粒子の反

応エネルギーによりその絶縁膜中での粒子の注入特性を決定することができる。
また、電極のアパーチャーを荷電粒子が通過する際、イオン等荷電粒子はアパーチャーとの相互作用により中性化されるので、イオンが基体表面のシース中で加速される事が無く、過大な運動エネルギーを持つ粒子の絶縁膜への注入を防ぐことができる。

【0 0 2 2】

また、高周波電界のパルス変調時の放電維持時間は 5μ 秒以上 50μ 秒以下とする。このように高周波電界の印加時間を 50μ 秒以下に保つことにより被処理基板表面の絶縁膜に注入される窒素分子、原子のエネルギーを十分に抑制し、粒子が過大な注入および反応エネルギーを持たないようにする。また、高周波電界の印加時間を 5μ 秒以上とすることにより、プラズマを安定して発生させる放電を維持することができる。

【0 0 2 3】

さらに、高周波電界のパルス変調時における放電維持時間のデューティ (Duty) 比は 5 % 以上 5 0 % 以下とする。このように、高周波電界のパルス変調時における放電維持時間の Duty 比を 5 0 % 以下にすることにより、絶縁膜と反応するに十分な窒素分子、原子の密度と反応エネルギーを維持することができる。また、Duty 比を 5 % 以上とすることにより、プラズマを安定して発生させる放電を維持することができる。

【0 0 2 4】

上記説明したように、本発明は、半導体装置を構成するゲート絶縁膜中の窒素濃度を、トランジスタの駆動能力を劣化させず、また NBTI を助長させず、なおかつゲート電極からのボロンの突抜けを抑制する窒化酸化膜を形成することを可能とするものである。

【0 0 2 5】

【発明の実施の形態】

本発明のプラズマ表面処理装置においては、高周波電界は、一例として 70μ 秒以下の範囲でパルス変調されたプラズマを照射するものである。プラズマは高周波を用いて励起されるものであればその励起の手段は、誘導結合 (ICP: In

ductively Coupled Plasma)、マイクロ波、電子サイクロトロン共鳴 (ECR: Electron Cyclotron Resonance)、超高周波 (UHF: ultra-high frequency)、ヘリコン波、容量結合等の各手段を用いることができ、特に限定されない。

【0026】

窒素分子、原子をプラズマ中で生成させる材料ガスには、窒素 (N_2) の他にアンモニア (NH_3)、窒素 (N_2) と水素 (H_2)、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar)、キセノン (Xe)、クリプトン (Kr) 等を組み合わせて供給しても良い。

【0027】

高周波電界のパルス変調は、高周波印加時間を 5μ 秒以上 50μ 秒以下としている。高周波印加時間が 50μ 秒を超えると被処理基板に照射されるプラズマからの粒子はエネルギーを過大に持つため、絶縁膜の極表面のみならず、半導体基板まで窒化することになる。一方、高周波印加時間を 5μ 秒よりも少ないと、プラズマ放電を安定的に発生、維持させることが困難になる。また、デューティ (Duty) 比を 5% 以上 50% 以下としている。Duty 比が 50% を超えると、連続放電と同様な状態になり、被処理基板に照射されるプラズマからの粒子はエネルギーを過大に持つため、絶縁膜の極表面のみならず、半導体基板まで窒化することになる。一方、Duty 比が 5% よりも少なくなると、プラズマ放電を安定的に発生、維持させることが困難になる。

【0028】

次に、本発明のプラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法に係る一実施の形態を、図 1 の概略構成図によって説明する。図 1 では、一例として、誘導結合方式のプラズマ表面処理装置を模式的に示す。

【0029】

図 1 に示すように、プラズマ表面処理装置 1 は、プラズマを生成する反応室 11 を備えている。この反応室 11 の隔壁を兼ねるセラミックス (誘電体材料) で形成された天井隔壁 11u 上には高周波電界を導入するコイル状に巻かれたアンテナ 21 が設置されている。このアンテナ 21 には、高周波電源 22 が、高周波電源 22 側より順にパルス変調器 23、マッチングネットワーク 24 を介して接

続されている。上記高周波電源 22 は、例えば 13.56 MHz の高周波電力を供給するものであり、上記パルス変調器 23 は、高周波電源 22 により発生された高周波を所定のパルスに変調するものである。すなわち、高周波電界のパルス変調時に高周波電界印加時間を制御することが可能なものであり、高周波電界のパルス変調時に高周波電界停止時間を制御することが可能なものである。上記マッチングネットワーク 24 は、プラズマに高周波が吸収されるように、プラズマを含めた等価回路のインダクタンスを調整するものであり、具体的には容量とリアクタンスを調整するものであり、設けることがより好ましい。

【0030】

上記パルス変調器 23 は、例えば、高周波電界のパルス変調時の放電維持時間を 5μ 秒以上 50μ 秒以下とするものであり、また高周波電界のパルス変調時のデューティ (Duty) 比を 5% 以上 50% 以下とするものである。

【0031】

さらに、上記反応室 11 の内部には、上記アンテナ 21 の下方に上記天井隔壁 11u を介してプラズマが照射される被処理基板 51 が載置されるステージ 31 が設けられている。このステージ 31 は接地されている。また、反応室 11 には反応室 11 内のガスを排気するもしくは反応室 11 内のガスを排気して一定の圧力雰囲気を保つための排気部 12 が設けられている。この排気部 12 は、圧力制御バルブ 13、ゲートバルブ 14 等を介して、図示はしていない排気ポンプに接続されている。

【0032】

上記プラズマ表面処理装置 1 では、高真空雰囲気とした反応室 11 内に窒素ガスを主とするガスを導入し、高周波電界をパルス変調するパルス変調器 23 により高周波電界をパルス変調し、高周波電界の印加と停止を交互に繰り返すことによって、絶縁膜に窒素を注入する際の窒素プラズマの密度を高精度に制御可能とする。すなわち、高周波電界をパルス変調して印加している間はプラズマ中での窒素ガスの解離、励起が促進されるため、パルス変調における高周波電界印加時間と高周波電界停止時間を高精度に制御することにより窒素ガスの解離、励起状態を制御することができ、その結果、絶縁膜中に注入される窒素原子の濃度分布

が制御されることになる。

【0033】

上記パルス変調器 23 は高周波電界のパルス変調時に高周波電界印加時間を制御することが可能なものからなるので、プラズマ生成用高周波電界をパルス変調させて、この高周波電界の印加時間を制御することにより、絶縁膜に窒素を注入する際の窒素分子、原子状窒素ラジカル、イオンの比率を制御するとともに粒子に与えられる絶縁膜極表面での反応エネルギーを高精度に制御することが可能になる。すなわち高周波電界をパルス変調により印加している間、窒素分子はプラズマ中で原子状に解離されるとともに粒子は絶縁膜極表面に注入され、反応するエネルギーが与えられる。高周波電界のパルス変調による印加時間を高精度に制御することにより、窒素分子と窒素原子の比率を制御することができる。よって、高周波電界のパルス変調による印加時間により絶縁膜極表面での絶縁膜との窒化反応を、すなわち、窒化の濃度と深さを高精度に制御することができるようになる。

【0034】

また、上記パルス変調器 23 は高周波電界のパルス変調時に高周波電界停止時間を制御することが可能なものからなるので、プラズマ生成用高周波電界をパルス変調させて、高周波電界の印加停止時間を制御することにより高周波電界により発生するプラズマのポテンシャルを連続放電に対して低エネルギーに制御可能とする。プラズマポテンシャルは窒素分子、窒素原子の絶縁膜中への注入エネルギーとして作用するので、高周波電界の印加停止時間を制御することにより絶縁膜極表面での窒化反応の深さを高精度に制御することが可能となる。

【0035】

次に、上記プラズマ表面処理装置 1 を用いて、酸化シリコン膜表面を窒化する一例を、以下に説明する。

【0036】

窒化処理する被処理基板 51 には、一例としてシリコン基板を RCA 洗浄した後、例えば熱酸化法によって、酸化膜を 2.0 nm の厚さに形成したものをを用いた。

【0037】

前記図1の反応室11に、窒素 (N_2) ガスを 40 ml/min なる流量で供給し、反応室11内の圧力が 5.33 Pa となるように圧力制御バルブにて圧力制御した。被処理基板51はステージ21上に載置、保持され、プラズマ照射により温度の過度な上昇が起こらないようにクロズドループにより 20°C に温度制御がなされている。

【0038】

以下の処理条件にて被処理基板51表面に形成された熱酸化膜を窒化処理した。この処理条件の一例としては、高周波電力は 13.56 MHz で 500 W 、高周波電力のパルス変調時間は $70\text{ }\mu\text{s}$ 、高周波印加時間は $20\text{ }\mu\text{s}$ 、高周波停止時間は $50\text{ }\mu\text{s}$ 、使用ガスは窒素 (N_2)、ガス流量は 40 ml/min 、反応室内の圧力は 5.33 Pa 、処理時間は 120 s 、ステージ温度は 20°C に設定した。したがって、高周波パルス発生器13によって発生されるパルスは、一例として、図2に示すような高周波電力のパルス変調時間が $70\text{ }\mu\text{s}$ で、高周波印加時間 (ON) が $20\text{ }\mu\text{s}$ 、高周波停止時間 (OFF) が $50\text{ }\mu\text{s}$ のパルスである。

【0039】

次に、上記処理条件により窒化処理を行った被処理基板の窒化の効果を確認するために、処理した被処理基板51表面の絶縁膜中の窒素濃度を SIMS により分析を行った。その結果を図3の実線に示す。

【0040】

また、連続放電と比較するために、以下の処理条件による酸窒化膜を形成し、同様に SIMS 分析 (二次イオン質量分析装置) にて分析を行った。この連続放電による処理条件の一例としては、高周波電力は 13.56 MHz で 500 W 、使用ガスは窒素 (N_2)、ガス流量は 40 ml/min 、反応室内の圧力は 5.33 Pa 、処理時間は 30 s 、ステージ温度は 20°C に設定した。

【0041】

連続放電処理による酸窒化膜中の窒素濃度を SIMS により分析を行った。その結果を図4の1点鎖線に示す。図4の実線に示すように、本発明のパルス変調

された高周波パルスを用いた窒化処理では、窒素濃度のピークは酸化膜（厚さ 2 nm）の表面側にあることがわかった。一方、連続放電による窒化処理では、図 4 の 1 点鎖線に示すように、窒素濃度のピーク（1 点鎖線で示す）は酸化膜（厚さ 2 nm）の基板側にあることがわかった。

【0042】

このように、パルス変調の効果は、SIMS 分析の結果から明らかなように、連続放電処理と比較して絶縁膜の極表面に窒素を注入することができる。また、処理時間を連続放電に対して 4 倍に延ばしても窒素の絶縁膜への注入深さは変わらず、注入濃度だけを高くすることができた。

【0043】

本発明を用いたプラズマ窒化処理では、図 5（1）に示すように、連続信号で高周波電力 RF を印加した場合、連続波となる。この際、投入パワー V_p で、窒化の深さが決定される。例えば ICP プラズマ処理装置では、投入パワーを下げれば窒化の深さも浅くすることができる。しかしながら、放電を維持することができず、プラズマが消滅するという問題が発生する。一方、本発明のプラズマ表面処理装置（ICP プラズマ表面処理装置）では、図 5（2）に示すように、パルス信号は高周波電力 RF を ON、OFF することによって、パルス波を得ている。このように RF を μ 秒オーダーで ON、OFF してパルスとすることによって、投入パワーが連続放電と同じ V_p であっても、プラズマを消滅させることなく実効的な V_p （Effective V_p ）を下げることができ、これによって、実効的なプラズマ粒子のエネルギーが小さくなり、窒化の深さを浅くすることが可能になる。

【0044】

また、図 6 に示すように、シリコン基板上に 1.8 nm の厚さの酸化シリコン（ SiO_2 ）膜を形成し、この酸化シリコン膜を窒化する場合、連続放電で窒化を行った場合には、窒素濃度のピークは酸化シリコン膜とシリコン基板との界面近傍に生じた。このときの高周波電力は 500 W で、連続に印加し、処理時間は 120 秒であった。一方、本発明のプラズマ表面処理装置を用い、本発明のプラズマ表面処理方法によれば、窒素濃度のピークを酸化シリコン中に存在させるこ

とが可能になった。このときの高周波電力は 500 W で、その印加時間は 20 μ 秒、高周波電力の停止時間は 50 μ 秒、処理時間は 120 秒であった。なお、図 6 の左縦軸は窒素濃度を示し、右縦軸は 2 次イオン数を示し、横軸は酸化シリコン膜表面からの深さを示す。

【0045】

また、図 7 に示すように、シリコン基板上に 1.8 nm の厚さの酸化シリコン (SiO_2) 膜を形成し、本発明のプラズマ表面処理装置を用い、本発明のプラズマ表面処理方法によって、この酸化シリコン膜を窒化する場合、処理時間を長くすれば、窒素濃度のピーク位置は変えずに窒素濃度を高くすることができた。このときの高周波電力は 500 W で、その印加時間は 20 μ 秒、高周波電力の停止時間は 50 μ 秒、処理時間は 30 秒と 120 秒であった。なお、図 7 の左縦軸は窒素濃度を示し、右縦軸は 2 次イオン数を示し、横軸は酸化シリコン膜表面からの深さを示す。

【0046】

また、図 8 に示すように、シリコン基板上に 1.8 nm の厚さの酸化シリコン (SiO_2) 膜を形成し、本発明の高周波電界をパルス変調するパルス変調器を備えたニュートラルビームのプラズマ表面処理装置を用い、本発明のプラズマ表面処理方法によって、この酸化シリコン膜を窒化する場合、連続放電で窒化を行った場合には、窒素濃度のピークは酸化シリコン膜とシリコン基板との界面近傍に近い酸化シリコン膜中に生じた。一方、本発明のプラズマ表面処理装置を用い、本発明のプラズマ表面処理方法によれば、窒素濃度のピークを酸化シリコン膜のほぼ膜厚中央部に存在させることが可能になった。なお、図 8 の左縦軸は窒素濃度を示し、右縦軸は 2 次イオン数を示し、横軸は酸化シリコン膜表面からの深さを示す。

【0047】

以上のことから、本発明のプラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法によれば、従来の窒化技術よりも窒素濃度のピーク位置を 1.2 nm よりも浅くして、酸化シリコン膜の窒化を行うことができる。

【0048】

次に、本発明のプラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法に係る一実施の形態を、図9の概略構成図によって説明する。図9では、一例として、誘導結合方式のプラズマ表面処理装置を模式的に示す。

【0049】

図9に示すように、プラズマ表面処理装置2は、プラズマを生成する反応室11を備えている。この反応室11の隔壁を兼ねるセラミックス（誘電体材料）で形成された天井隔壁11u上には高周波電界を導入するコイル状に巻かれたアンテナ21が設置されている。このアンテナ21には、高周波電源22が、高周波電源22側より順にパルス変調器23、マッチングネットワーク24を介して接続されている。上記高周波電源22は、例えば13.56MHzの高周波電力を供給するものであり、上記パルス変調器23は、高周波電源22により発生された高周波を所定のパルスに変調するものである。すなわち、高周波電界のパルス変調時に高周波電界印加時間を制御することが可能なものであり、高周波電界のパルス変調時に高周波電界停止時間を制御することが可能なものである。上記マッチングネットワーク24は、プラズマに高周波が吸収されるように、プラズマを含めた等価回路のインダクタンスを調整するものであり、具体的には容量とリアクタンスを調整するものであり、設けることがより好ましい。

【0050】

上記パルス変調器23は、例えば、高周波電界のパルス変調時の放電維持時間を5 μ 秒以上50 μ 秒以下とするものであり、また高周波電界のパルス変調時のデューティ（Duty）比を5%以上50%以下とするものである。

【0051】

さらに、上記反応室11の内部には、上記アンテナ21の下方に上記天井隔壁11uを介してプラズマが照射される被処理基板51が載置されるステージ31が設けられている。このステージ31は接地されている。また、反応室11には反応室11内のガスを排気するもしくは反応室11内のガスを排気して一定の圧力雰囲気を保つための排気部12が設けられている。この排気部12は、圧力制御バルブ13、ゲートバルブ14等を介して、図示はしていない排気ポンプに接続されている。

【0052】

上記反応室 11 の内部に、プラズマ発生部と被処理基板 51 が載置されるステージ 31 との間に、プラズマ粒子中の荷電粒子を取り除くために直流電圧を印加するものでアパーチャーを多数有する電極 41 が設置されている。この電極 41 には直流バイアス発生器 42 を介して直流電力供給源 43 が接続されている。

【0053】

上記プラズマ表面処理装置 2 では、高真空雰囲気とした反応室 11 内に窒素ガスを主とするガスを導入し、高周波電界をパルス変調するパルス変調器 23 により高周波電界をパルス変調し、高周波電界の印加と停止を交互に繰り返すことによって、絶縁膜に窒素を注入する際の窒素プラズマの密度を高精度に制御可能とする。すなわち、高周波電界をパルス変調して印加している間はプラズマ中での窒素ガスの解離、励起が促進されるため、パルス変調における高周波電界印加時間と高周波電界停止時間を高精度に制御することにより窒素ガスの解離、励起状態を制御することができ、その結果、絶縁膜中に注入される窒素原子の濃度分布が制御されることになる。

【0054】

上記パルス変調器 23 は高周波電界のパルス変調時に高周波電界印加時間を制御することが可能なものからなるので、プラズマ生成用高周波電界をパルス変調させて、この高周波電界の印加時間を制御することにより、絶縁膜に窒素を注入する際の窒素分子、原子状窒素ラジカル、イオンの比率を制御するとともに粒子に与えられる絶縁膜極表面での反応エネルギーを高精度に制御することが可能になる。すなわち高周波電界をパルス変調により印加している間、窒素分子はプラズマ中で原子状に解離されるとともに粒子は絶縁膜極表面に注入され、反応するエネルギーが与えられる。高周波電界のパルス変調による印加時間を高精度に制御することにより、窒素分子と窒素原子の比率を制御することができる。よって、高周波電界のパルス変調による印加時間により絶縁膜極表面での絶縁膜との窒化反応、すなわち、窒化の濃度と深さを高精度に制御することができるようになる。

【0055】

また、上記パルス変調器 23 は高周波電界のパルス変調時に高周波電界停止時間を制御することが可能なものからなるので、プラズマ生成用高周波電界をパルス変調させて、高周波電界の印加停止時間を制御することにより高周波電界により発生するプラズマのポテンシャルを連続放電に対して低エネルギーに制御可能とする。プラズマポテンシャルは窒素分子、窒素原子の絶縁膜中への注入エネルギーとして作用するので、高周波電界の印加停止時間を制御することにより絶縁膜極表面での窒化反応の深さを高精度に制御することが可能となる。

【0056】

さらに上記構成では、高周波電界で生成されたプラズマと被処理基板 51 との間に多数のアパーチャーを有する電極 41 を設けたことから、プラズマ中で生成された窒素分子および窒素原子がこの電極 41 のアパーチャーを通過して被処理基板 51 に到達することになる。被処理基板 51 とプラズマとの間に設けられた電極 41 は、被処理基板 51 表面に形成された絶縁膜（図示せず）に照射される真空紫外光を緩和し、真空紫外光による絶縁膜へのダメージを緩和するので、絶縁膜極表面での窒化反応は粒子の反応エネルギーによりその絶縁膜中での粒子の注入特性を決定することができる。また、電極 41 のアパーチャーを荷電粒子が通過する際、イオン等荷電粒子はアパーチャーとの相互作用により中性化されるので、イオンが基体表面のシース中で加速されることが無く、過大な運動エネルギーを持つ粒子が絶縁膜に注入されるのを防ぐことができる。

【0057】

次に、上記プラズマ表面処理装置 2 を用いて、酸化シリコン膜表面を窒化する一例を、以下に説明する。

【0058】

窒化处理する被処理基板 51 には、一例としてシリコン基板を RCA 洗浄した後、例えば熱酸化法によって、酸化膜を 2.0 nm の厚さに形成したものをを用いた。

【0059】

前記図 9 の反応室 11 に、窒素 (N_2) ガスを 40 ml/min なる流量で供給し、反応室 11 内の圧力が 0.67 Pa となるように圧力制御バルブにて圧力

制御した。被処理基板 51 はステージ 21 上に載置、保持され、プラズマ照射により温度の過度な上昇が起こらないようにクローズドループにより 300℃に温度制御がなされている。

【0060】

以下の処理条件にて被処理基板 51 表面に形成された熱酸化膜を窒化処理した。この処理条件の一例としては、高周波電力は 13.56 MHz で 250 W、高周波電力のパルス変調時間は 70 μ 秒、高周波印加時間は 20 μ 秒、高周波停止時間は 50 μ 秒、アパーチャー電極の直流電圧を +10 V、使用ガスは窒素 (N_2)、ガス流量は 40 ml/min、反応室内の圧力は 0.67 Pa、処理時間は 120 秒、ステージ温度は 300℃に設定した。したがって、高周波パルス発生器 13 によって発生されるパルスは、一例として、図 10 に示すような高周波電力のパルス変調時間が 70 μ 秒で、高周波印加時間 (ON) が 20 μ 秒、高周波停止時間 (OFF) が 50 μ 秒のパルスである。

【0061】

次に、上記処理条件により窒化処理を行った被処理基板の窒化の効果を確認するために、処理した被処理基板 51 表面の絶縁膜中の窒素濃度を SIMS により分析を行った。その結果を図 11 の実線に示す。

【0062】

また、連続放電と比較するために、以下の処理条件による酸窒化膜を形成し、同様に SIMS 分析 (二次イオン質量分析装置) にて分析を行った。この連続放電による処理条件の一例としては、高周波電力は 13.56 MHz で 250 W、アパーチャー電極の直流電圧を +10 V、使用ガスは窒素 (N_2)、ガス流量は 40 ml/min、反応室内の圧力は 0.67 Pa、処理時間は 30 秒、ステージ温度は 300℃に設定した。

【0063】

連続放電処理による酸窒化膜中の窒素濃度を SIMS により分析を行った。その結果を図 12 の 1 点鎖線に示す。図 12 の実線に示すように、本発明のパルス変調された高周波パルスを用いた窒化処理では、窒素濃度のピークは酸化膜 (厚さ 2 nm) の表面側にあることがわかった。一方、連続放電による窒化処理では

、図12の1点鎖線に示すように、窒素濃度のピーク（1点鎖線で示す）は酸化膜（厚さ2 nm）の基板側にあることがわかった。

【0064】

このように、パルス変調の効果は、SIMS分析の結果から明らかなように、連続放電処理と比較して絶縁膜の極表面に窒素を注入することができる。また、処理時間を連続放電に対して4倍に延ばしても窒素の絶縁膜への注入深さは変わらず、注入濃度だけを高くすることができた。

【0065】

【発明の効果】

以上、説明したように本発明のプラズマ表面処理装置によれば、高周波電界をパルス変調するパルス変調器を備えたので、パルス変調器により高周波電界をパルス変調して印加している間はプラズマ中での窒素ガスの解離、励起を促進することができる。このため、パルス変調における高周波電界印加時間と高周波電界停止時間を高精度に制御することにより、窒素ガスの解離、励起状態を制御することができ、その結果、絶縁膜中に注入される窒素原子の濃度分布が制御できることになり、極薄絶縁膜（例えば膜厚が2 nm以下）中の極表面に窒素を必要な濃度に注入し窒化酸化膜を形成することができる。

【0066】

本発明のプラズマ表面処理方法によれば、高周波電界はパルス変調された高周波電界を用いるので、高周波電界をパルス変調により印加している間はプラズマ中での窒素ガスの解離、励起が促進できる。このため、パルス変調における高周波電界印加時間と高周波電界停止時間を高精度に制御することにより窒素ガスの解離、励起状態を制御することができ、これによって、絶縁膜中に注入される窒素原子の濃度分布が制御できることになり、極薄絶縁膜（例えば膜厚が2 nm以下）中の極表面に窒素を必要な濃度に注入し窒化酸化膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のプラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法に係る一実施の形

態を示す概略構成図である。

【図 2】

高周波電力のパルス変調時間の一例を示すグラフである。

【図 3】

SIMS 分析による窒素濃度と酸化シリコン膜表面からの深さとの関係図である。

【図 4】

SIMS 分析による窒素濃度と酸化シリコン膜表面からの深さとの関係図である。

【図 5】

従来技術に係る連続放電と本発明に係るパルス放電を説明するタイムチャートである。

【図 6】

プラズマ窒化処理による窒素濃度および 2 次イオン数と酸化シリコン表面からの深さとの関係図である。

【図 7】

プラズマ窒化処理による窒素濃度および 2 次イオン数と酸化シリコン表面からの深さとの関係図である。

【図 8】

プラズマ窒化処理による窒素濃度および 2 次イオン数と酸化シリコン表面からの深さとの関係図である。

【図 9】

本発明のプラズマ表面処理装置およびプラズマ表面処理方法に係る一実施の形態を示す概略構成図である。

【図 10】

高周波電力のパルス変調時間の一例を示すグラフである。

【図 11】

SIMS 分析による窒素濃度と酸化シリコン膜表面からの深さとの関係図である。

【図 1 2】

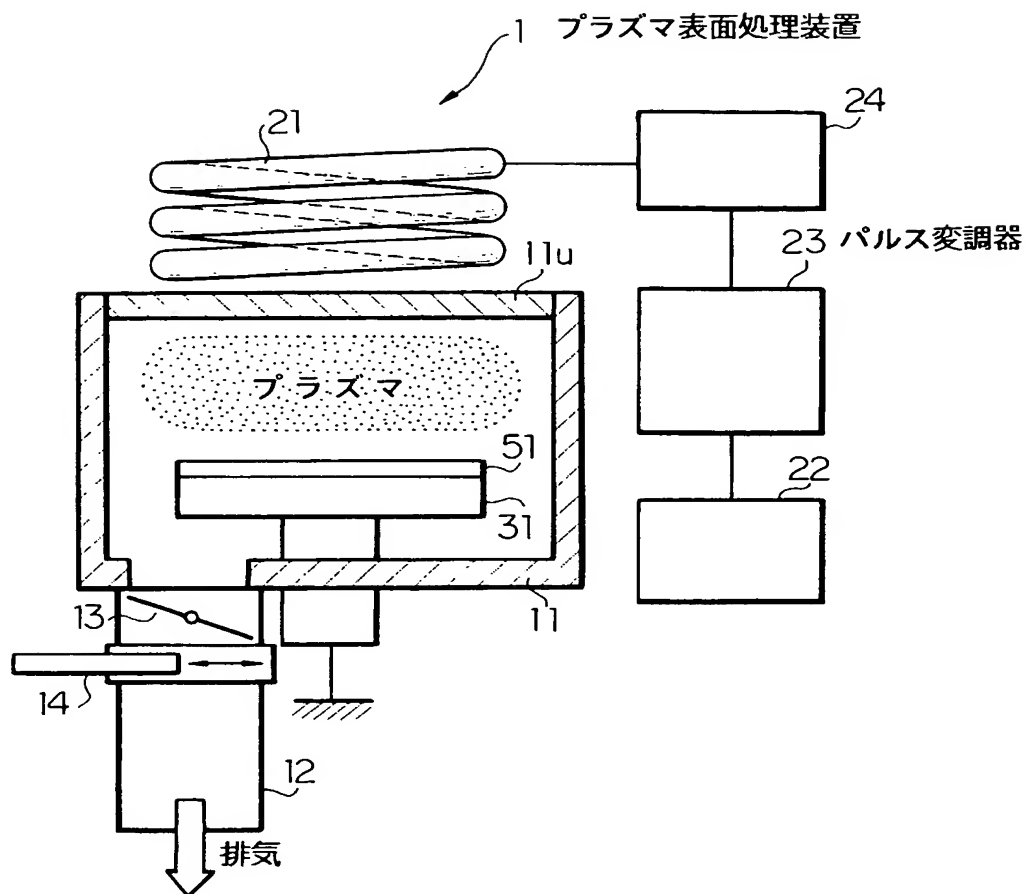
SIMS 分析による窒素濃度と酸化シリコン膜表面からの深さとの関係図である。

【符号の説明】

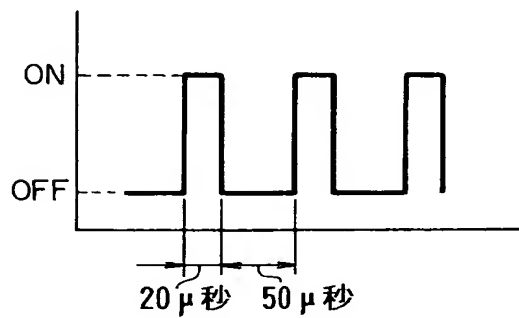
1 … プラズマ表面処理装置、 2 3 … パルス変調器

【書類名】 図面

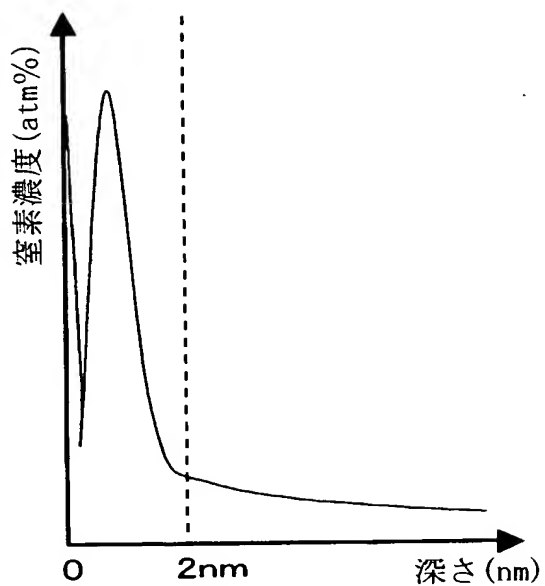
【図 1】



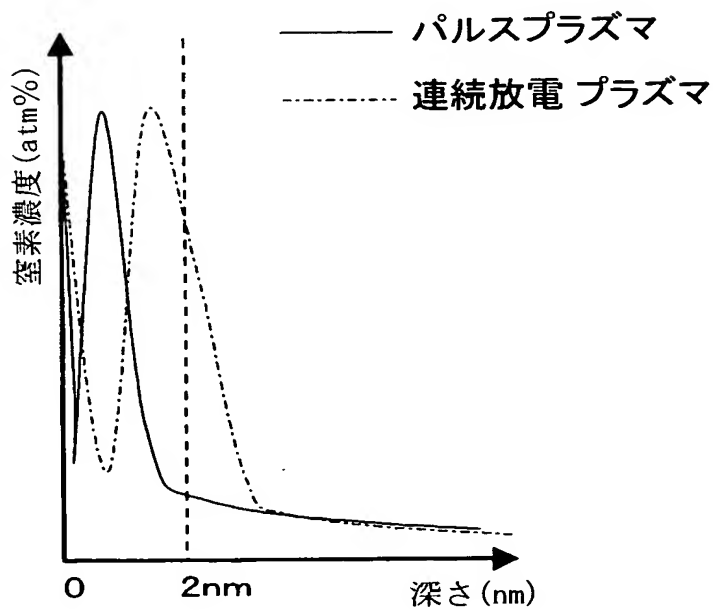
【図 2】



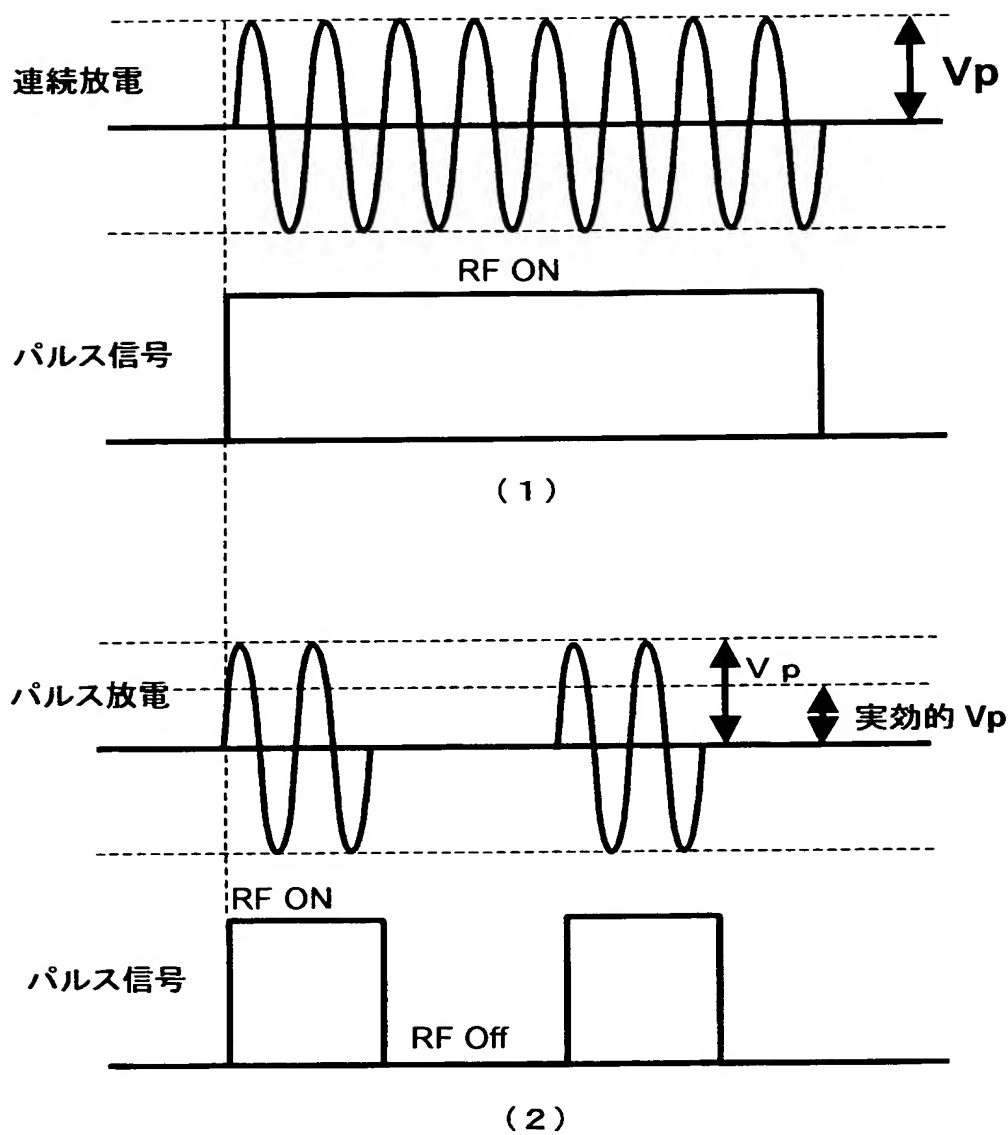
【図 3】



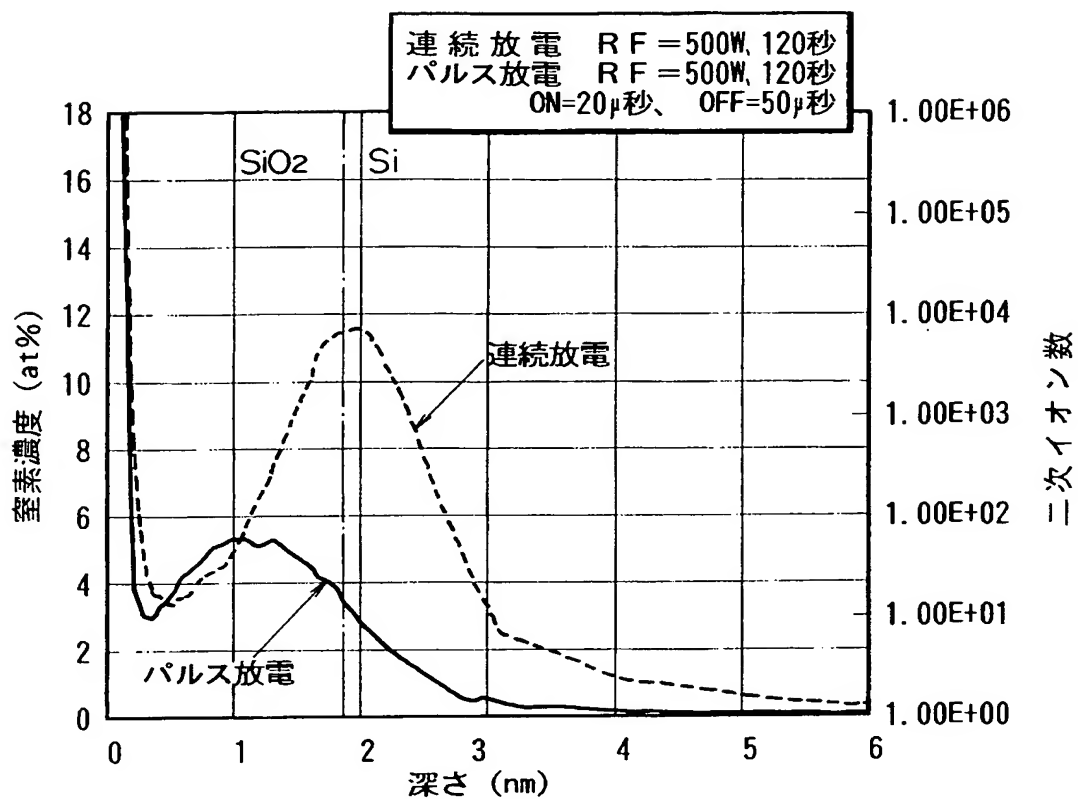
【図 4】



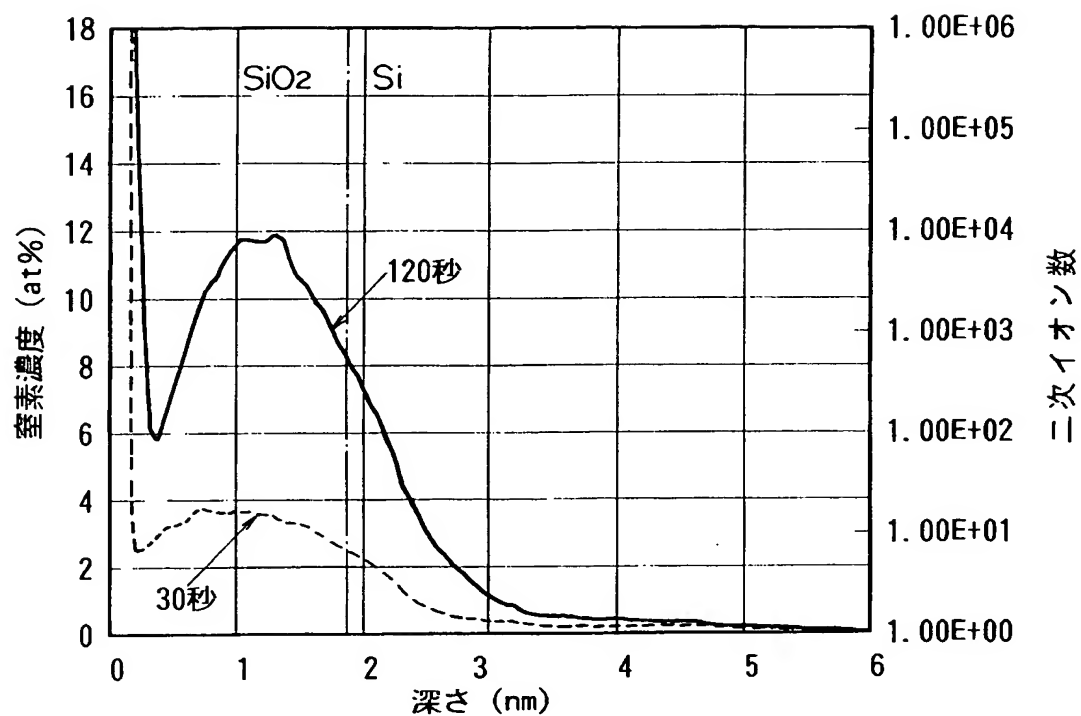
【図 5】



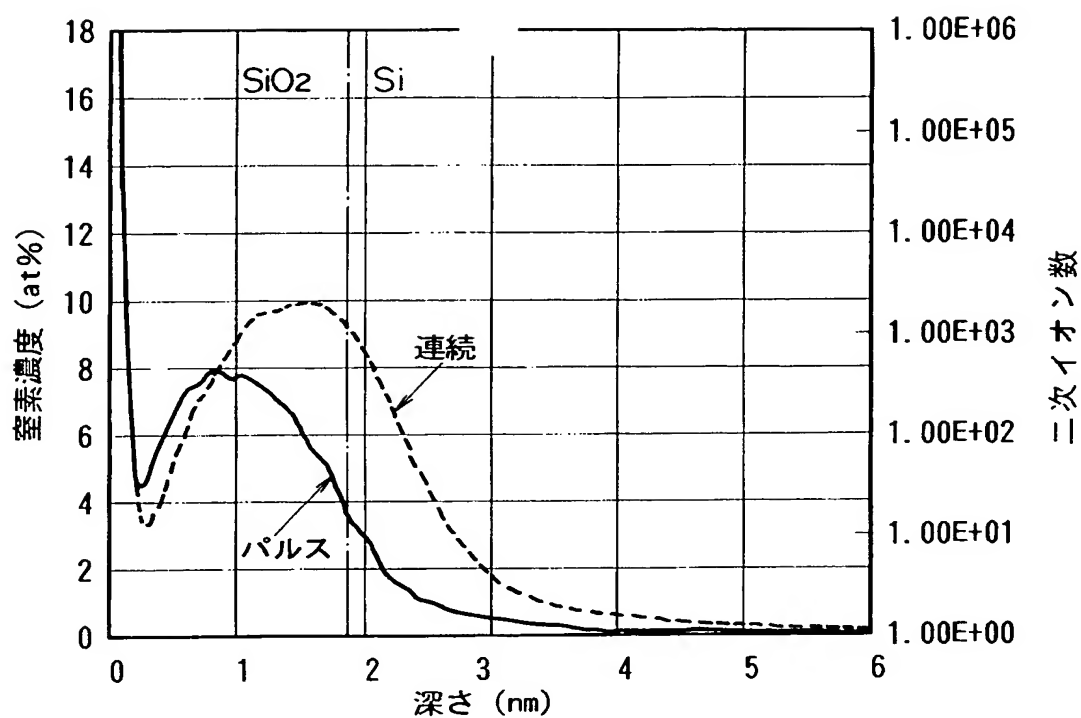
【図 6】



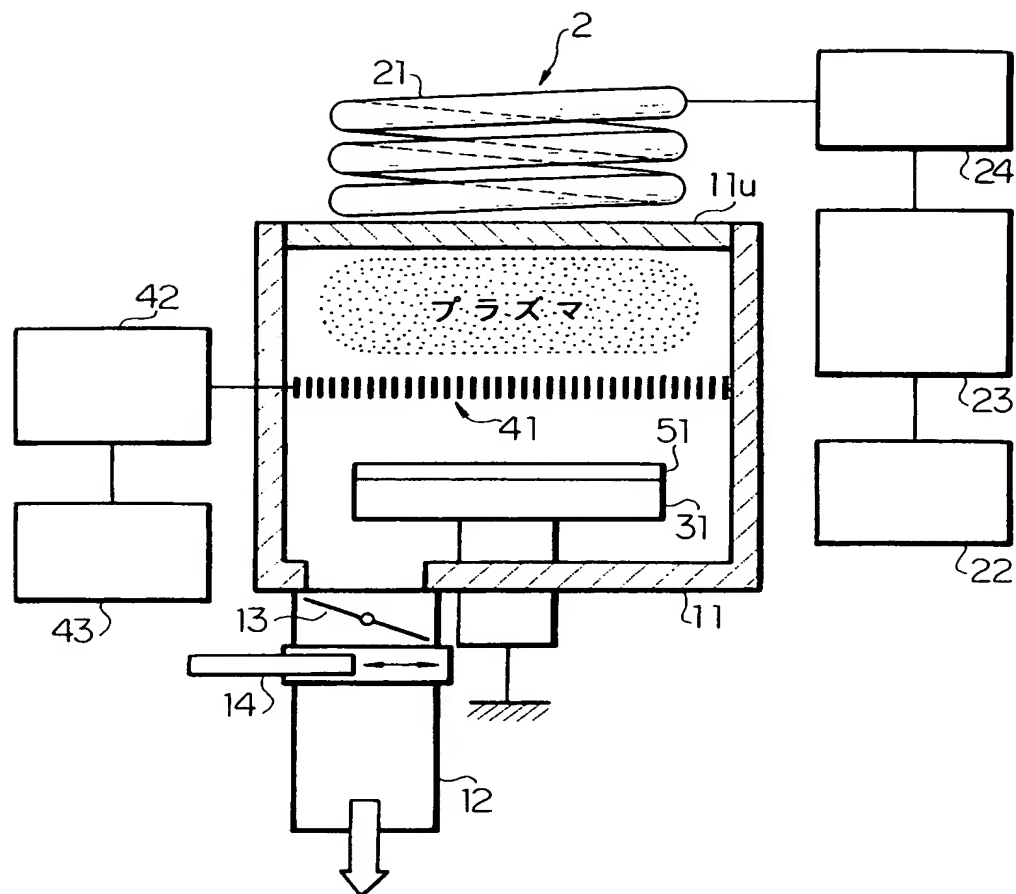
【図 7】



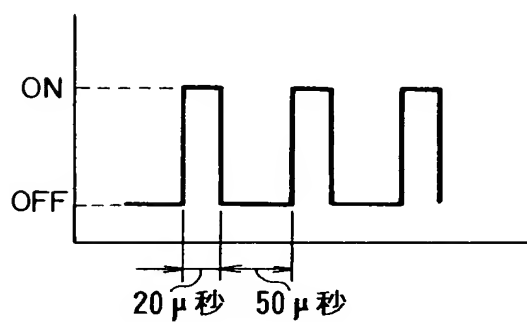
【図 8】



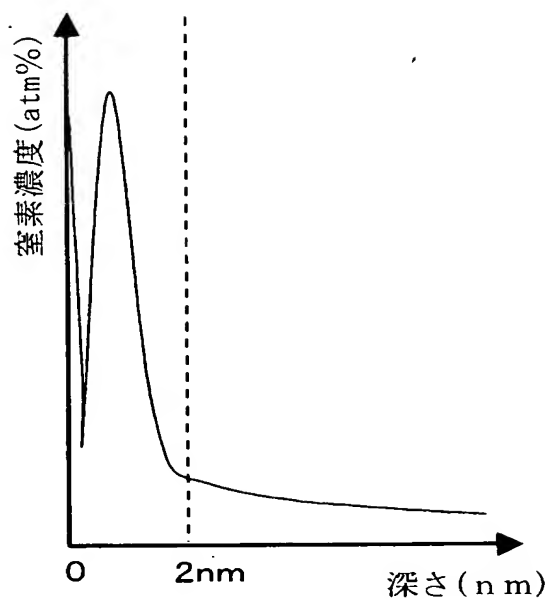
【図 9】



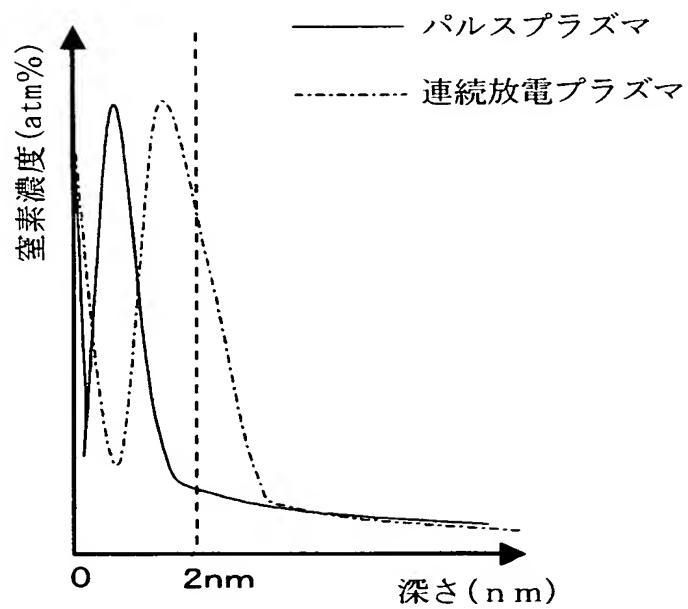
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高周波電界を用いたプラズマによる窒化において、制御性よく、所望の窒素濃度、所望の絶縁膜中での濃度勾配を得ることを課題としている。

【解決手段】 高周波電界により励起された窒素プラズマを被処理基板 51 表面に照射して窒素を導入するプラズマ表面処理装置 1 であって、高周波電界をパルス変調するパルス変調器 23 を備えたもので、高周波電界をパルス印加することで、窒素濃度のピーク位置を浅くして所望の窒素濃度を得る窒化を実現する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 5 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 5 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 0 3 1 1 2 1 7 8]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番 1 号
氏 名	寒川 誠二